課題番号 3RF-1801

課題名

マイクロ波加熱を利用した未利用バイオマスの 高速炭化システムの開発

重点課題 主:

【重点課題①】バイオマス等の廃棄物からのエネルギー回収を推進する技術・ システムの構築

研究代表機関名 東京工業大学物質理工学院

研究代表者名 椿 俊太郎

研究実施期間 平成31年度-令和2年度

(現所属)

国立研究開発法人 科学技術振興機構さきがけ専任研究者 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻 特任講師 (兼任)

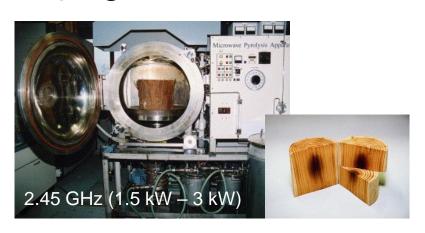
1. 研究背景① マイクロ波加熱による急速熱分解

- 1.反応の低温化: 500℃以上→ 200℃程度(活性化エネルギーの低減)
- 2. 炭素生成物の質の向上: 固体生成物の発熱量、比表面積の増大
- 3. タール生成の減少: 配管閉塞の低減

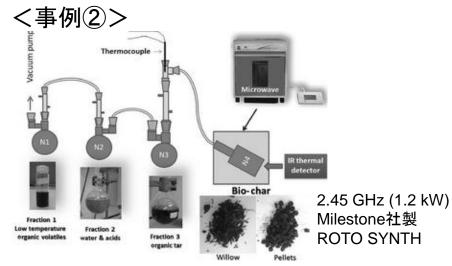
Luque et al., Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks the way forward? *Energy and Environmental Science*, 2012, 5, 5481 Huang et al., A review on microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass, *Sustainable Environment Research*, 2016, 103-109

マイクロ波を用いた急速熱分解の事例

<事例①>



Miura et al., J. Anal. Appl. Pyrol. 2004

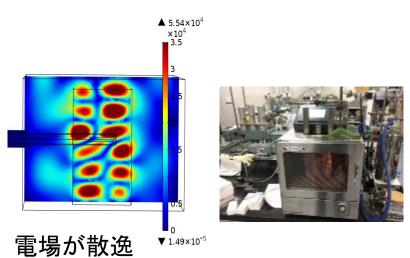


Gronnow et al., Bioenergy, 2013

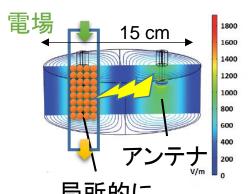
高出力なマグネトロンを使用・熱媒体として炭素やSiCを使用するためバイオマス高選択的な物質加熱は不十分・昇温速度:10-200 °C/min

シングルモード共振器

マルチモードキャビティ



シングルモードキャビティ

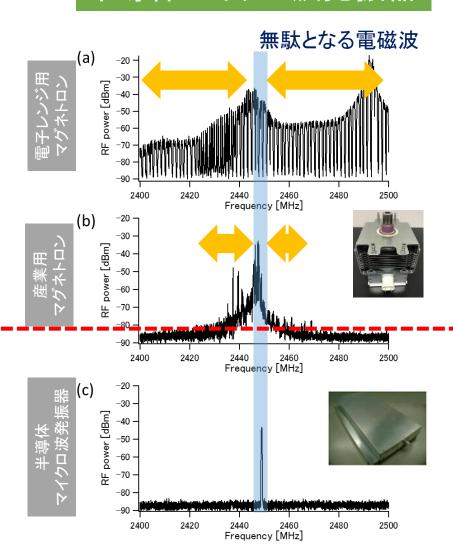


局所的に 電場が集中

TM₁₁₀モード



半導体マイクロ波発振器



半導体発振器 = 高精度•周波数可変

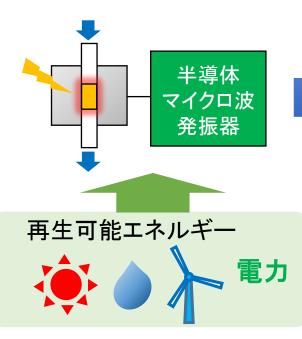
Fujii et al. Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy 48, 89-103, 2014

急速熱分解



未利用バイオマス

- 食品廃棄物
- 林地残材
- 農業残滓



- ①合成ガス (CO+H₂)
- ②バイオオイル
- ③バイオマスチャー(炭素材料)
- ・・・・ 貯蔵可能な 有用炭素化合物

半導体発振器による精密制御によりマイクロ波を高密度化し 低誘電損率試料を急速加熱

[tan δ] セルロース; 0.042、リグニン; 0.018、イナワラ; 0.029

3. 研究開発目標

革新的マイクロ波技術による従来の急速熱分解の改善

外部加熱(伝熱)	マイクロ波(従来法)	マイクロ波(半導体) 本課題
	イクロ波 照射 (数kW以上)	バイオマスに マイクロ波 を直接照射 (数十~200W)
<u>微粉砕・乾燥</u>バイオマス熱媒体との接触により加熱バイオマスの低熱伝導性・含水量が課題	・ 炭素やSiCをマイクロ波吸収剤 かつ熱媒体として利用	(500°C)
炉温度 500℃-1000℃	キャビティ温度 >500℃	反応場 500℃以上 キャビティ 室温
Slow: 0.1-1 K/s, 450-550 s Fast: 10–200 K/s, 0.5-10 s Flash: 1000 K/s, 0.5 s	10 K/min ~ 200 K/min たとえばWang et al., J. Anal. Appl. Pyrol. 119, 104-113 (2016)	1000 K/min (応募当初の開発目標)
電気炉を使用 炉体∶大 消費電力∶大	炉体(マグネトロン):大 消費電力:大 (可動式には不向き)	炉体(半導体):小(可動式) 消費電力:小 高速起動・停止 <u>(電力変動に強い)</u>

4. 研究開発内容

【研究開発項目】

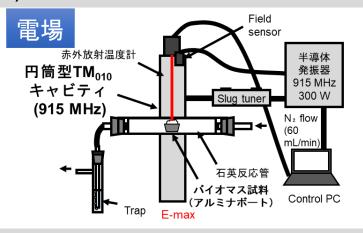
- 1. 半導体マイクロ波炭化炉の設計・開発
- 2. 半導体マイクロ波炭化炉を用いた各種バイオマスの炭化反応、および 炭化物の特性(炭素含有量・比表面積・導電性)の評価
- 3. 半導体マイクロ波炭化炉のフローシステム化

シングルモード共振器 開発項目② バイオマスチャー 炭化炉 (高性能炭素材料) 反応挙動および (シングルモード) 燃料電池用 生成物の性能評価 電極材料・触媒・ 活性炭 半導体 開発項目① マイクロ波 (装置開発) 発振器 マイクロ波 未利用 照射 バイオマス原料

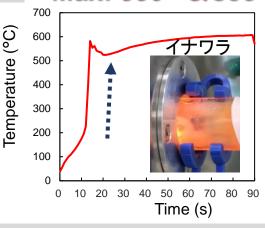
開発項目③ システム最適化

5. 研究成果(研究成果の概要)

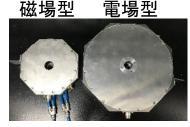
1) 半導体マイクロ波炭化炉の開発



Max: 330 °C/sec



磁場



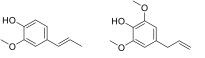
反射電力抑制

2) 半導体マイクロ波炭化炉によるバイオマスの炭化反応の検証

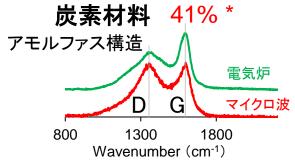
*タケの場合の収率

熱分解ガス 18% *

迅速水素製造 3.4-4 L min⁻¹ g⁻¹ タール 41% *



リグニン由来芳香族化合物



3) 半導体マイクロ波炭化炉のフローシステム化

電場



大型・高Q値の 空洞共振器開発



500mg→8-10g に大容量化

磁場

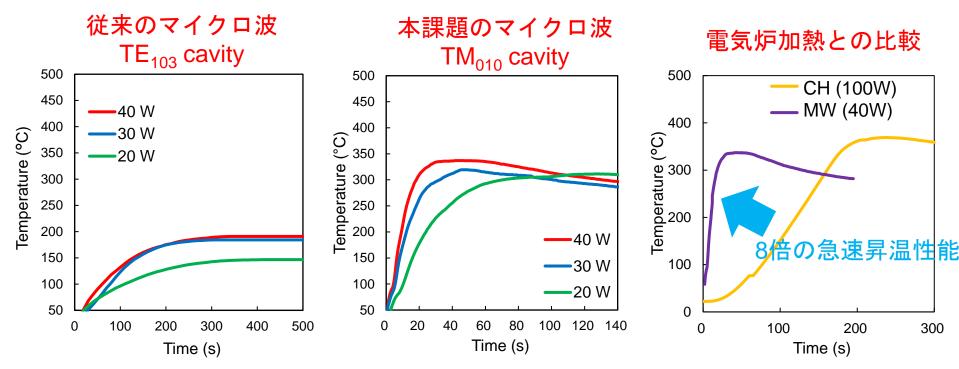


フロ一型 磁場加熱装置



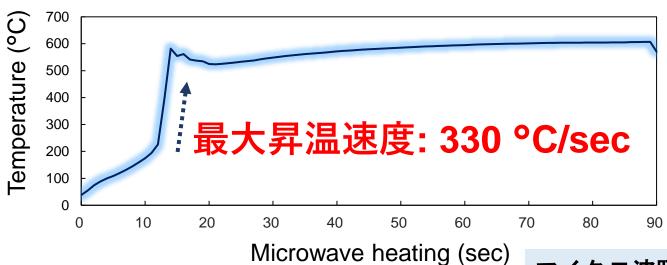
半炭化物の 連続処理

モデル化合物(セルロース)の加熱挙動



- □ 従来法(マイクロ波)では200秒加熱した場合の180℃程度
- □ 半導体式マイクロ波では30秒で熱分解に必要な320℃に到達
- 半導体式マイクロ波加熱の平均昇温速度:960°C/min
- □ 電気炉加熱の平均昇温速度: 120°C/min

イナワラの急速熱分解



マイクロ波照射条件: 915 MHz・200 W







プラズマ形成

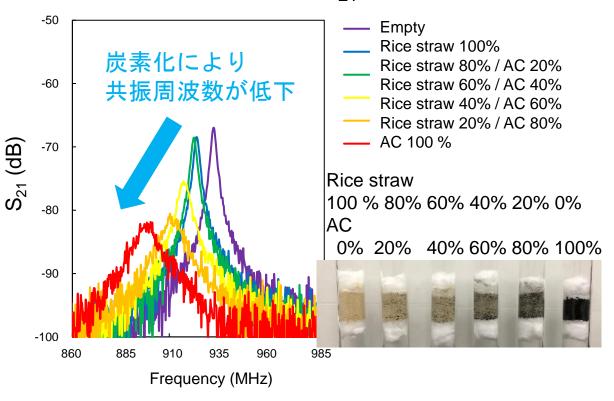
水滴の生成

反応ガスの生成

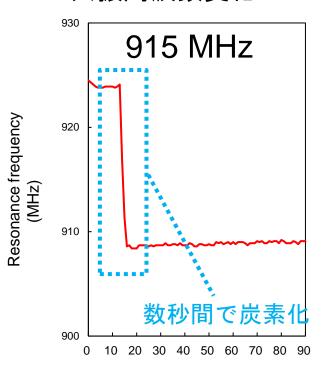
1) 半導体マイクロ波炭化炉の開発

イナワラの急速熱分解

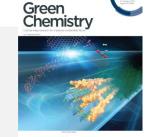




共振周波数変化

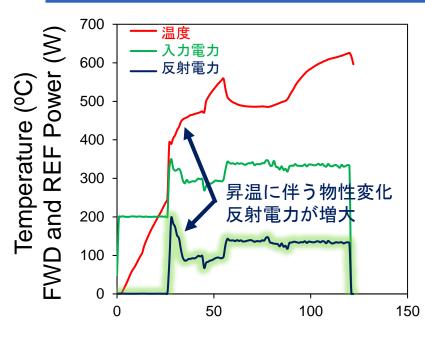


- 共振周波数: 2.45 GHzでは大きく変化、915 MHzでは変化がスムーズ
- □ 炭素化の進行に伴い共振周波数が低下
- □ 915MHzでは数秒間の間に炭素化が完了



磁場加熱型マイクロ波装置

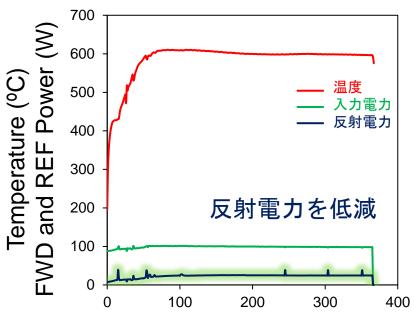
電場加熱(200W 2min)



Microwave heating (sec)

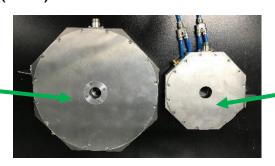


磁場加熱(80W 6min)

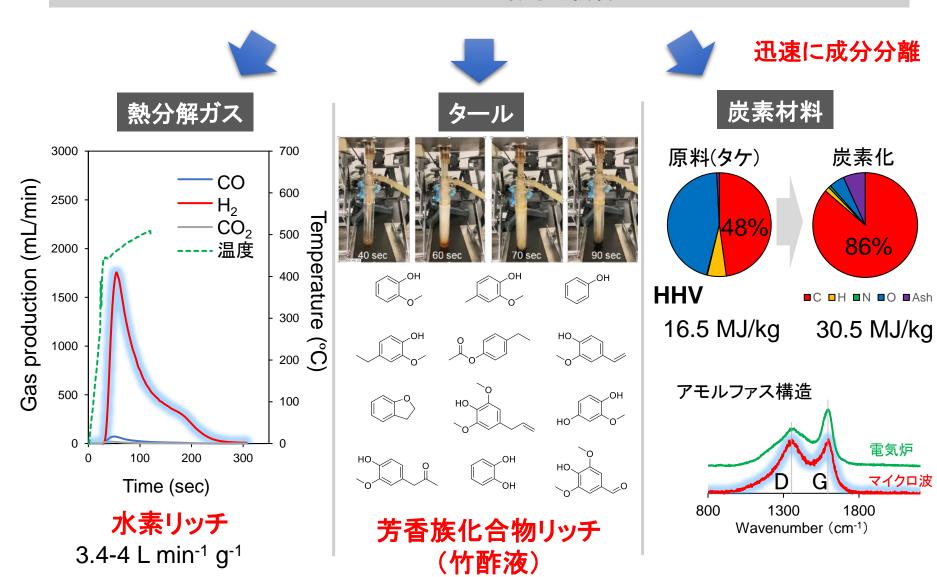


Microwave heating (sec)

電場型空洞共振器 (915 MHz, 30 cm)

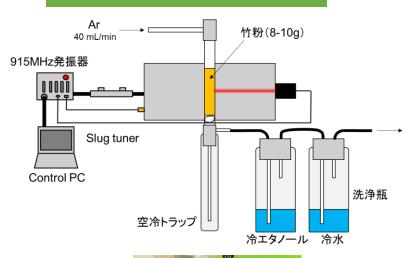


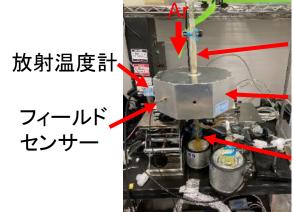
磁場型空洞共振器 (2.45 GHz, 15 cm) **モデル化合物**: 結晶性セルロース、農業残滓:イナワラ、ムギワラ、バガスリグノセルロース:タケ、スギ、ヤシガラ、微細藻類:クロレラ



3) 半導体マイクロ波炭化炉のフローシステム化

大型・高Q値空洞共振器 (電場・バッチ式)





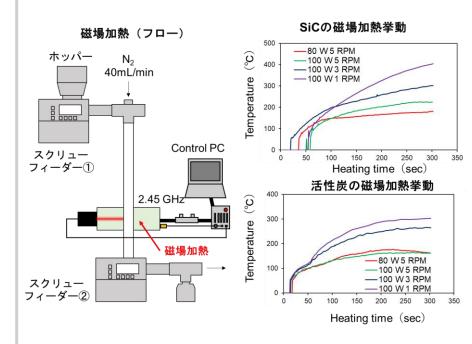
石英反応管

10 cm 空洞共振器

トラップ

- 大容量化 500 mg → 8 -10 g
- 急速加熱 14 sec → 60 sec
- 出力 200W → 300W (プラズマ発生なし)

フロー型反応システム _____(磁場)





- 半炭化物の連 続磁場加熱
- 他の導体の連続加熱も可能

5-2. 環境政策への貢献

本課題

- 1. 新しいマイクロ波半導体発振器の有効性を実証(最大昇温速度 330℃/sec)
- 2. 迅速な急速熱分解により、熱分解ガス、タール、炭素材料に分離
- 3. スケールアップの可能性を実証

小型・分散バイオマス処理

高付加価値産物(竹酢液・炭素)

- 分散型BECCS
- 地域への水素供給

今後の課題

現状 10 g / 2 min スケール 1 t/day

大容量化:ナンバリングアップ(易)

大容量化:高周波加熱(易)

大容量化:空間電力合成(新技術)

高出力化:注入同期(新技術)



高周波装置(110cm)

コア技術

(本課題)

半導体 マイクロ波 発振器

産業電化

- Power to X
- ・ 再エネを物質に変換

マイクロ波発振効率 向上

915MHz > 2.45GHz (90%)

廃棄物処理装置

- 医療廃棄物
- プラスチック廃棄物
- 汚泥



世界を変えるための17の目標









本課題

700

600500400

300

200

100

Femperature (°C)

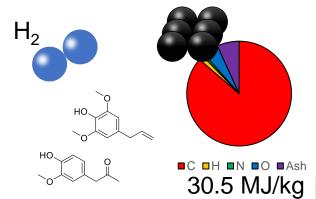
- 1. 新しいマイクロ波半導体発振器の有効性を実証 (最大昇温速度 330°C/sec)
- 2. 迅速な急速熱分解により、熱分解ガス、タール、炭素材料に分離
- 3. スケールアップの可能性を実証

達成状況:目標を大きく上回る成果

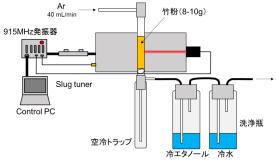
1) 半導体マイクロ波炉開発

Max: 330 °C/sec

2) バイオマスの炭化反応



3) フローシステム化



1.大型空洞共振器(電場) の開発

1. 半導体炭化炉を開発

2. 当初目標 1000°C/minを達成

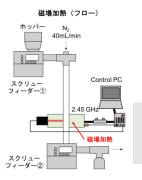
Time (sec)

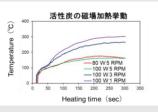
10 20 30 40 50 60 70 80 90

3. 電場・磁場を効果的に利用

迅速な成分分離

- 1.熱分解ガス(水素)
- 2.タール(リグニン由来芳香 族化合物・竹酢液)
- 3. 炭素 (HHV向上・アモル ファス構造)





2. フロー型磁場 加熱装置の開発

6. 研究成果の発表状況

<査読付き論文> 全1件

 S. Tsubaki, Y. Nakasako, N. Ohara, M. Nishioka, S. Fujii, Y. Wada, Ultra-fast pyrolysis of lignocellulose using highly tuned microwaves: Synergistic effect of cylindrical cavity resonator and frequency-autotracking solid-state microwave generator, Green Chem., 22, 342-351, 2020 (Press Release 2019/11/25, Highlighted in Outside Front Cover、IF:9.480).

Green Chemistry Characteristics Charac

ROYAL SOCIETY States of the control of the control

くその他誌上発表(査読なし)> 全2件

- 1. 椿 俊太郎, 西岡 将輝, 和田 雄二. 半導体式マイクロ波装置を用いたバイオマスの「超」急速熱分解, クリーンエネルギー, Vol. 29, No. 9, pp. 55-61, 2020.
- 2. 椿俊太郎. 電磁波照射効果を「見る」-「その場」観察を駆使した電磁波駆動化学の理解, 化学と工業, Vol. 73, No. 3, pp. 238-239, 2020.

〈学会発表(学会等)〉 全6件

- 1. S. Tsubaki, M. Nishioka, N. Ohara, Y. Wada: "Rapid microwave-assisted pyrolysis of lignocellulose by the solid-state microwave generator", The 8th Asian Conference on Biomass Science 2020, Japan Institute of Energy, On-line2021.
- 2. 椿俊太郎, 小原則子, 西岡将輝, 和田雄二: 第29回日本エネルギー学会大会, (2020), 「マイクロ波急速加熱を用いたリグノセルロースの熱分解反応」

く「国民との科学・技術対話」の実施> 全2件

- 1. MWE2020 マイクロウェーブ展 ワークショップ TH4B-3 若手研究者が主導する次世代マイクロ波加熱応用(主催:電子情報通信学会 APMC国内委員会、2020年11月26日オンライン 聴講者 約80名)にて「マイクロ波による触媒反応促進効果の理解とその応用」との タイトルで講演
- 2. 第3回 産総研化学研究シンポジウム(2019年11月23日、つくば 産業技術総合研究所 聴講者64名) にて、「電磁波で操る化学反応」 について講演

<マスコミ等への公表・報道等> 全3件

1. 財経新聞(2019年11月28日)、「東エ大、マイクロ波によるバイオマスの超急速熱分解に成功 低炭素社会実現に期待」 https://www.zaikei.co.jp/article/20191128/541569.html?utm_source=news_pics&utm_medium=app)

<本研究費の研究成果による受賞> 全3件

- 1. The Excellent Paper Award (Oral Presentation), "Rapid microwave-assisted pyrolysis of lignocellulose by the solid-state microwave generator", The 8th Asian Conference on Biomass Science 2020, Japan Institute of Energy, On-line, January, 2021.
- **2. 2020年度日本エネルギー学会 進歩賞 (学術部門)** 「マイクロ波を用いた高効率バイオマス変換プロセスの開発」令和2年
- 3. 日本エネルギー学会 第14回バイオマス科学会議 ポスター賞 2019年1月17日(於、東広島芸術文化ホールくらら)